

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-190473

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和60年(1985)9月27日
 C 09 D 3/82 6516-4J
 // C 08 J 7/04 7446-4F
 G 02 B 1/10 8106-2H 審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 耐擦傷性被膜の製造方法およびラツカー

⑮ 特 願 昭60-25324

⑯ 出 願 昭60(1985)2月14日

優先権主張 ⑰ 1984年2月27日 ⑱ 西ドイツ(DE) ⑲ P 3407087.7

⑳ 発 明 者 ゴットフリート・フイ ドイツ連邦共和国、8702 キスト、オスカー・ポツプ・シ
リツプ ユトラーセ 7㉑ 出 願 人 フラウンホーファー・ ドイツ連邦共和国、8000 ミュンヘン19、レオンロートシ
ゲゼルシャフト・ツウ ユトラーセ 54
ル・フェルデルンク・
デア・アンゲヴァント
テン・フォルシユン
ク・エー・フアウ

㉒ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

耐擦傷性被膜の製造方法およびラツカー

2. 特許請求の範囲

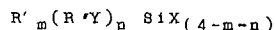
(1) 耐擦傷性被膜の製造方法において、ラツカーを、

(a) 式、



(式中Mはチタンまたはジルコンを意味しそしてRはハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アシロキシまたはキレート基を示す)の反応媒体中で溶解可能な少なくとも1つのチタンまたはジルコン結合、

(b) 式、



(式中R'はアルキルまたはアルキニルを意味し、Rはアルキレンまたはアルキニレンを示し、そのさいこの残基は酸素またはサルファ原子またはNH基によつて懸濁されることができ、Xは水素、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシまたは基NR''₂

(R'' は水素および/またはアルキル)を意味し、Yはハロゲンまたは場合によつては置換アミノ、アミド、アルデヒド、アルキルカルボニル、カルボキシ、メルカプト、シアノ、アルコキシ、アルコキシカルボニル、スルホン酸、亜リン酸、アクリロキシ、メタクリロキシ、エポキシまたはビニル基であり、mおよびnは値0, 1, 2または3を有し、そのさいm+nは値1, 2または3を有する)の少なくとも1つの有機官能シラン、および場合によつては、

(c) チタンおよびジルコンを除いて、周期系の主族I aないしV aのまたは亜族IV bまたはV bの元素の反応媒体中で溶解可能な少なくとも1つの不揮発性酸化物、またはこれら元素の、反応媒体中で溶解可能な、反応条件下で不揮発性酸化物を形成する少なくとも1つの結合から、

場合によつては縮合触媒の存在下で、加水分解可能な基の完全な加水分解に化学量論的に必要な量としての僅かな水量、および続いて、残つてゐる加水分解可能な基の加水分解に少なくとも必要

である水量、ならびに場合によつては縮合触媒の添加のさらに他の縮合（そのさい出発成分の全体モル数に関して、5ないし70モル%の成分(a)、30ないし95モル%の成分(b)および0ないし65%の成分(c)が利用される）とともに、加水分解予備縮合によつて得、該ラツカ-を、

基板上に塗布しかつ硬化させることを特徴とする耐擦傷性被膜の製造方法。

(2)前記ラツカ-の製造のため、出発成分の全体モル数に関して、20ないし40モル%の成分(a)、40ないし80%の成分(b)および多くても40モル%の成分(c)が利用されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の耐擦傷性被膜の製造方法。

(3)前記さらに他の縮合が酸性または塩基性縮合触媒の存在下で実施されることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の耐擦傷性被膜の製造方法。

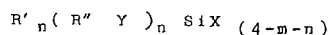
(4)重縮合のため使用される水量は湿気を含む吸着剤によつて水分を含んでいる有機溶媒または塩

- 3 -

MR_4

（式中Mはチタンまたはジルコンを意味しそしてRはハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アシロキシまたはキレート基を示す）の反応媒体中で溶解可能な少なくとも1つのチタンまたはジルコン結合、

(b)式



（式中R'はアルキルまたはアルキニルを意味し、R''はアルキレンまたはアルキニレンを示し、そのさいこの残基は酸素またはサルア原子またはNH基によつて懸濁されることができ、Xは水素、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシまたは基 NR''_2 （R''は水素および/またはアルキル）を意味し、Yはハロゲンまたは場合によつては置換アミノ、アミド、アルデヒド、アルキルカルボニル、カルボキシ、メルカプト、シアノ、アルコキシ、アルコキシカルボニル、スルホン酸、亜リン酸、アクリロキシ、メタクリロキシ、エポキシまたはビニル基であり、mおよびnは値0, 1, 2または3

- 5 -

水和物を取り込んでいることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の耐擦傷性被膜の製造方法。

(5)塗布されたラツカ-層を150℃まで、好ましくは60ないし130℃の温度での熱処理によつて硬化させることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の耐擦傷性被膜の製造方法。

(6)前記ラツカ-に、有機希釈剤、流れ調整剤、着色剤、UV安定剤、充填材、粘度調整剤または酸化抑制剤のごとき普通のラツカ-添加剤を同化することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の耐擦傷性被膜の製造方法。

(7)耐擦傷性被膜を備えた基板を製造することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の耐擦傷性被膜の製造方法。

(8)耐擦傷性被膜用ラツカ-において、該ラツカ-

が

式

- 4 -

を有し、そのさいm+nは値1, 2または3を有する）の少なくとも1つの有機官能シラン、および場合によつては、

(c)チタンおよびジルコンを除いて、周期系の主族IaないしVaのまたは亜族IVbまたはVbの元素の反応媒体中で溶解可能な少なくとも1つの不揮発性酸化物、またはこれら元素の、反応媒体中で溶解可能な、反応条件下で不揮発性酸化物を形成する少なくとも1つの結合から、

場合によつては縮合触媒の存在下で、加水分解可能な基の完全な加水分解に化学量論的に必要な量としての僅かな水量（そのさい出発成分の全体モル数に関して、5ないし70モル%の成分(a)、30ないし95モル%の成分(b)および0ないし65%の成分(c)が利用される）とともに、加水分解予備縮合によつて得られることを特徴とする耐擦傷性被膜用ラツカ-。

(9)残つている加水分解可能な基の加水分解に少なくとも必要である水量、ならびに場合によつては縮合触媒の添加によりさらに縮合されることを

- 6 -

特徴とする特許請求の範囲第8項に記載の耐擦傷性被膜用ラツカ-。

(4)有機希釈剤、流れ調整剤、着色剤、UV安定剤、充填材、粘度調整剤または酸化抑制剤のごとき普通のラツカ-添加剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲第8項または第9項に記載の耐擦傷性被膜用ラツカ-。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、耐擦傷性被膜の製造方法およびラツカ-に関するものである。

多くの物体は、その擦傷感度により実用的に使用できないかまたは使用時間が短かいので、耐擦傷性被膜を備えねばならない。公知の耐擦傷性の被膜材料は、それらが十分な擦傷抵抗力がないかまたは基板上の適切な層の厚さにおいて十分な吸着を有しないので、たいいてい十分な改善をもたらさない。同時に、しばしば長い硬化時間を必要とする。

したがって、本発明の目的は、同時に良好な光学的特性、とくに透明性において高い擦傷抵抗力

- 7 -

ボキシ、メルカプト、シアノ、アルコキシ、アルコシカルボニル、スルホン酸、亜リン酸、アクリロキシ、メタクリロキシ、エボキシまたはビニル基であり、 m および n は値0, 1, 2または3を有し、そのさい $m+n$ は値1, 2または3を有する)の少なくとも1つの有機官能シラン、および場合によつては、

(c)チタンおよびジルコンを除いて、周期系の主族IaないしVaのまたは亜族IVbまたはVbの元素の反応媒体中で溶解可能な少なくとも1つの不揮発性酸化物、またはこれら元素の、反応媒体中で溶解可能な、反応条件下で不揮発性酸化物を形成する少なくとも1つの結合から、

場合によつては縮合触媒の存在下で、加水分解可能な基の完全な加水分解に化学量論的に必要な量としての僅かな水量、および続いて、残っている加水分解可能な基の加水分解に少なくとも必要である水量、ならびに場合によつては縮合触媒の添加のさらに他の縮合(そのさい出発成分の全体モル数に関して、5ないし70モル%の成分(a)、

- 9 -

および基板上への吸着性を有する被膜製造方法および被膜製造用ラツカ-を提供することにある。

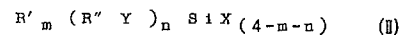
本発明の対象物は、ラツカ-を、

(a)式



(式中Mはチタンまたはジルコンを意味しそしてRはハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アシロキシまたはキレート基を示す)の反応媒体中で溶解可能な少なくとも1つのチタンまたはジルコン結合、

(b)式



(式中R'はアルキルまたはアルキニルを意味し、R''はアルキレンまたはアルキニレンを示し、そのさいこの残基は酸素またはサルファ原子またはNH基によつて懸濁されることができ、Xは水素、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシまたは基 NR'''_2 (R'''は水素および/またはアルキル)を意味し、Yはハロゲンまたは場合によつては置換アミノ、アミド、アルデヒド、アルキルカルボニル、カル

- 8 -

30ないし95モル%の成分(b)および0ないし65%の成分(c)が利用される)とともに、加水分解予備縮合によつて得、該ラツカ-を、

基板上に塗布しかつ硬化させることを特徴とする耐擦傷性被膜の製造方法である。

本発明の対象物は、さらに、この方法で耐擦傷性被膜を備えた基板および予備縮合またはさらに他の縮合によつて得られるラツカ-である。

上述した式(I)および(II)において繰返して出ている残基R, R', R'', R''', XまたはYは結合に際してその都度同じかまたは異なる意味を有することができる。

アルキル残部は、例えば、1ないし10炭素原子を有する連鎖、分岐または環状残基およびとくに、1ないし6、好ましくは1ないし4炭素原子を有する低いアルキル残基を意味する。特別な例はメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、第2ブチル、第3ブチル、イソブチル、n-ペンチル、n-ヘキシルおよびシクロヘキシルである。

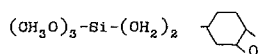
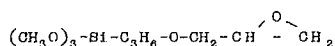
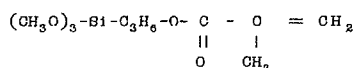
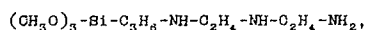
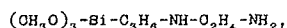
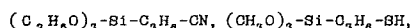
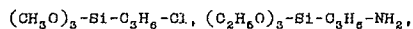
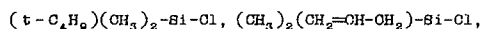
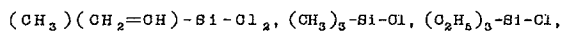
- 10 -

アルキニル残基は、例えば、2ないし10炭素原子を有する連鎖、分岐または環状残基およびとくにビニル、アリルおよび2-ブチニルのごとき低いアルキニル残基である。

アルコキシ、アシロキシ、アルキレン、アルキニレン、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、および置換アミノ残基またはアミド残基Yは例えば上述したアルキルおよびアルキニル残基から導出する。特別な例はメトキシ、エトキシ、n-および1-プロポキシ、n-、第2、および第3ブトキシ、イソブトキシ、β-メトキシエトキシ、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、モノメチルアミノ、モノエチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、エチレン、プロピレン、ブチレン、メチルカルボニル、エチルカルボニル、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルである。

上述した残基は場合によつては普通の置換体、例えば、ハロゲン原子、低いアルキル残基、ヒドロキシ、ニトロまたはアミノ基を得ることができる。

- 1 1 -



これらのシランは一部は市販製品であるかまたは公知の方法により製造せしめられる(グアインハイム/ベルクシュトラッセのフエアラーク・シエミ・ゲ・エムペーハ社、1968年発行のダブリュ・ノル著「シエミ・ウント・テクノロジー・デア・シリコン」参照)。

モノマー出発シラン(b)に代えて、場合によつてはまたシランの予備縮合された、反応媒体中で溶解可能なオリゴマー、すなわち、例えば約2ない

- 1 3 -

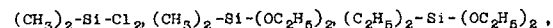
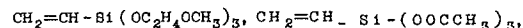
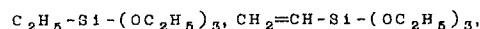
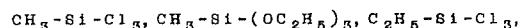
る。

ハロゲンによれば、フッ素、塩素およびシニウ素が好ましくかつ塩素がとくに好ましい。

チタンまたはジルコン結合(a)についての特別な例は TiCl_4 , ZrCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Zr}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{アセチルアセトナート})_2(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Zr}(\text{アセチルアセトナート})_4$, $\text{Ti}(2-\text{エチルヘキソキシ})_4$ および好ましくは酸素および/またはチツ素を介して配位されているキレート基を有する他のチタンまたはジルコン錯体である。

有機官能シラン(b)において橋基R'は場合によつては酸素またはサルファ原子またはNH基によつて懸濁される。好ましくはこの技術で2ないし10回繰り返される構造単位が生じる。

有機官能シラン(b)についての特別な例は、



- 1 2 -

し100の縮合度を有する連鎖、または環状の低分子部分縮合体(ポリオルガノシロキサン)を考慮することができる。

成分(c)としては、反応媒体中で溶解可能な不揮発性酸化物またはそのような不揮発性酸化物を形成する、周期系の主族I aないしV aのまたは亜族IV bまたはV bの元素の結合が考えられる。好ましくは、成分(c)は以下の元素、すなわち、Na, K, Mg, Ca, B, Al, Si, Sn, Pb, P, As, Sbおよび/またはVから導出され、そのさいB, Al, Si, SnおよびPはとくに好ましい。

不揮発性の酸化物により、 B_2O_3 , P_2O_5 および SnO_2 がとくに好ましい。

反応媒体中で溶解可能な、不揮発性の酸化物を形成する結合は、例えば、亜リン酸およびシヨウ酸、ならびにそのエステルである。さらに、 SiCl_4 , HSiCl_3 , SnCl_4 および PCl_5 のごときハロゲン化物、および NaOR , KOR , $\text{Ga}(\text{OR})_3$, $\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$ および $\text{VO}(\text{OR})_3$ (そのさいRがメタノール、

- 1 4 -

エタノール、プロパノールまたはブタノールのごとき低級アルコールから導出される)のごときアルコキッドが適する。さらに他の利用し得る出発結合は揮発性酸を有する対応する塩、例えば、シリコンテトラアセテートのごときアセテート、塩基性酢酸塩のごとき塩基性アセテート、およびホルメートである。

好ましくは、ラツカ-の製造のために、20ないし40モル%の成分(a)、40ないし80モル%の成分(b)および多くても40モル%の成分(c)が利用される。

ラツカ-の製造のために出発成分は所望の混合比において考えられるすべての加水分解可能な基の完全な加水分解のため化学量論的に必要な量として僅かな水量とともに予備縮合される。この化学量論下の水量は局部的な過縮合が回避されるように配量される。それは、湿気を含んだ吸着剤、例えばシリカゲルまたはモレキュラーシーブ、水分を含んだ有機溶媒、例えば80%エタノール、または塩水和物、例えば $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ によつて反

- 15 -

物のごとき有機または無機塩、および反応媒体中で溶解可能なアミン、例えば低級アルキルアミンまたはアルカノールアミンである。このさい、揮発性の酸および塩、とくに塩酸、アンモニアおよびトリエチルアミンが好適である。全体の触媒縮合は、例えば3モル/リットルまでとなる。

予備縮合は一般に室温から100℃までの温度で、好ましくは室温で実施される。有機溶媒の利用に際して、予備縮合はまた溶媒の沸騰温度までの温度で行なわれるが、またここでも好ましくは室温で実施される。

場合によつては、まず1または多数の出発成分をまたは多数またはすべての出発成分の一部を予備縮合し、次いで、残りの出発成分を混合しかつ最後に予備縮合またはさらに他の縮合の方法により共縮合することができる。

予備縮合は、そこまでは、発生する縮合物がまだ流動粘度を有するように導かれる。得られた予備縮合ラツカ-は加水分解可能であるので、湿気除去下で貯蔵されねばならない。

- 17 -

応混合物への水量の取込みによつて成功する。

好ましくは予備縮合は縮合触媒の存在下ではあるが有機溶媒の不存在下で行なわれる。しかしながら、場合によつては、水と少なくとも部分的に混合し得る有機溶媒、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノールまたはブタノールのごとき脂肪族アルコール、ジメトキシエタンのごときエーテル、ジメチルグリコールアセテートのごときエステル、またはアセトンまたはメチルエチルケトンのごときケトンが利用されることができる。必要とあれば、予備縮合中に添加または形成される溶媒は好ましくは蒸発されるよりも、むしろ反応混合物がこのような意味でさらに他の縮合のため取り入れられる。

縮合触媒としてはプロトンまたはヒドロキシルイオンを水解する結合およびアミンが適する。特別な例は塩酸、硫酸、亜リン酸、ギ酸または酢酸のごとき有機または無機酸、ならびにアンモニア、アルカリまたはアルカリ土類金属水酸化物、例えばナトリウム、カリウムまたはカルシウム水酸化

- 16 -

予備縮合物の続いての加水分解のさらに他の縮合はまだ残っている加水分解可能な基の加水分解のために化学量論的に少なくとも必要である水量の存在下で行なわれる。しかしながら、水量は、好ましくは化学量論的水量を超過する。実用的理由から好適な実施例においては、さらに他の縮合に関しては、最初に取り入れられた出発成分の完全な加水分解のために化学量論的に必要である水量が取り入れられる。

さらに他の縮合は、好ましくは、前述した縮合触媒の1つの存在下で行なわれ、そのさい同様に揮発性結合が好ましい。全体の触媒縮合は例えば5モル/リットルになる。

さらに他の縮合において、場合によつては上述した有機溶媒の1つが存在するかまたは加えられ、そのさい予備およびさらに他の縮合中形成された溶媒または予備またはさらに他の縮合のために必要に応じて添加された溶媒はさらに他の縮合の終了後好ましくは蒸発されない。

さらに他の縮合は普通には室温から100℃ま

- 18 -

での温度で、好ましくは室温から80℃までの温度で行なわれる。意外にも、得られたラツカ-の40ないし80℃での加熱において溶媒の蒸発なしにラツカ-粘度の安定化が得られることが示された。すなわち、粘度は行なわれた重合後長時間にわたって実質的に一定である。

予備縮合物ラツカ-またはさらに他の縮合によつて得られたラツカ-はこのような意味で利用可能である。しかしながら、場合によつては、一般のラツカ-添加剤、例えば有機希釈剤、流れ調整剤、着色剤(顔料またはピグメント)、TV安定剤、充填材、粘度調整剤または酸化抑制剤が添加されることができる。

ラツカ-の加工は、上述した好適な実施例によるさらに他の縮合物について例えば少なくとも約1週間である一定のポット時間内で行なわれなければならない。被膜に関しては、通常の被膜方法、例えば液浸、流出、注入、投射、噴射または塗布が利用される。

基板としては、任意の材料、例えば金属、合成

- 19 -

て空気の湿度と反応しかつしたがって普通の風乾ラツカ-のごとく適用される。

予備縮合物ラツカ-またはさらに縮合されたラツカ-が対応する出力成分の利用に基いて重合可能な基を含む場合には、塗布されたラツカ-層は追加的に光化学的に、例えば紫外線により硬化される。この場合に、ラツカ-塗料は好ましくは光開始剤が添加される。

本発明による方法によつて被膜された基板は被覆と基板との間の良好な耐擦傷性および粘着を有し、そのさい合成樹脂基板上への粘着は一次層によつて改善されることができる。被膜は-20および+70℃の間の温度変化に抗し得る。被覆の良好な明るさおよび透明度に基いて、本発明による方法はとくに光学用合成樹脂レンズ、例えば合成樹脂製眼鏡レンズの耐擦傷性被膜に適する。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

1653 g の 3-グリンドキシプロピトリメトキシシランおよび684 g のテトラエチルチタネ

- 21 -

樹脂、セラミックス、ガラスまたは木材が適する。また基板の形状は任意に選ばれることができる。とくに好都合な結果は擦傷を受け易い合成樹脂、例えばポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチロール、とくにポリ(ジエチレングリコール-ビス-アリルカーボネート)によつて得られる。

被膜は、例えば1ないし100 μm、好ましくは5ないし50 μm かつとくに10ないし30 μm の層厚に塗布される。場合によつては、基板は本発明による被膜の塗布前に吸着剤または一次層により下塗りされることができる。

塗布されたラツカ-は続いてそれを熱処理することによつて硬化される。硬化に関しては、一般に150℃、好ましくは60ないし130℃の温度で数分ないし1時間の継続加熱で十分である。ただ、予備縮合物ラツカ-の場合においては、幾らか長い硬化時間、例えば2時間までを必要とするかも知れない。

予備縮合物ラツカ-はその加水分解感度に基い

- 20 -

トが1500 mlの無水エタノール内で逆流に対し加熱される。この溶液は200 mlの無水エタノールの1N塩酸と混合されかつさらに120分間逆流下で加熱され、そのさい30、60および90分後さらに200 mlの無水エタノール1N塩酸が加えられる。この溶液は水流ポンプ内で70℃において蒸発されかつ残部が室温において721 mlの水とゆつくり混合される。それは透明なはつきりした粘性溶液を生じ、その粘度は1日につき100%上昇する。

このラツカ-は例えば基板の浸漬によつて行なわれかつ100℃で60分間硬化される。このようなコーティングは明瞭でかつ透明であり、 ≥ 20 μmの厚さのコーティングは50 g 荷重のピッカースダイヤモンドによつて擦傷されない。

実施例 2

1653 g の 3-グリンドキシプロピトリメトキシシランおよび684 g のテトラエチルチタネ-トが135 g の0.1 N 水性塩酸で充填される125 g のシリカゲルと室温で60分間、しかし

- 22 -

少なくとも滴下水の付加に際して沈積物を発生しなくなるまで、混合される。最後にシリカゲルが濾過される。澄んだ濾過液中に室温で721gの0.1N水性塩酸が混合される。それは透明なはつきりした粘性の溶液を生じ、その粘度は同様に1日につき $<100\%$ 増大する。

実施例1と同等な被膜および硬化条件下で同様に耐擦傷性コーティングが得られる。

実施例3

1181gの3-グリンドキシプロビルトリメトキシシラン、457gのテトラメトキシシランおよび456gのテトラエチルチタネートが135gの0.001N水性塩酸で充填される125gのシリカゲルと室温において60分、しかし少なくとも滴下水の付加に際して沈積物を発生しなくなるまで、混合される。最後にシリカゲルは濾過される。澄んだ濾過液中に室温で721gの0.001N水性塩酸が混合され(加水分解生成物)、その後室温で2時間さらにかき混ぜられる。それは透明なはつきりした粘性溶液を生じ、その粘度は1日

- 23 -

コールビス-アリルカーボネート)上への $\geq 15\mu\text{m}$ の厚さのコーティングは50g荷重下のピッカー-スダイヤモンドにより擦傷されずかつ良好な粘着力を有する。

実施例5

実施例3による加水分解生成物は70℃で逆流冷却器の利用により2時間さらに攪拌される。それは澄んだ明瞭な粘性溶液を生じる。室温で冷却後1360gのブタノールで希釈される。ラツカ-はその場合に180バケツからの34秒の流出時間を有する。ラツカ-粘度は1日につき $\leq 3\%$ 増大する。

実施例4におけると同じ被膜および硬化条件下で同様に耐擦傷性のコーティングが得られる。

実施例6

1181gの3-グリンドキシプロビルトリメトキシシラン、457gのテトラメトキシシランおよび456gのテトラエチルチタネートが135gの0.1N水性苛性ソーダ液で充填される125gのシリカゲルと室温において60分、しかし少

- 25 -

くつき $<100\%$ 増大する。

このラツカ-は例えば基板の浸漬によつて行なわれかつ90℃で45分間硬化される。このようなコーティングは明瞭でかつ透明であり、ポリカーボネート上への $\geq 20\mu\text{m}$ の厚さのコーティングは50g荷重下のピッカー-スダイヤモンドにより擦傷されない。

実施例4

実施例3による加水分解生成物は室温で2時間さらにかき混ぜられ、その場合に1360gのブタノールで希釈される。このラツカ-はその場合に180バケツからの16秒の流出時間を有する。ラツカ-粘度は1日につき $<70\%$ 増大する。

このラツカ-は例えば基板の浸漬によつて行なわれかつ90℃で45分間硬化される。多数の層が液浸ラツカ-塗装によつて行なわれるとき、各層は90℃で10分だけ表面乾燥され、まず最後のラツカ-塗装工程後コーティングは90℃で45分間硬化される。このようなコーティングは透明でかつはつきりしており、ポリ(ジエチレングリ

- 24 -

くとも滴下水の付加に際して沈積物が生じなくなるまでかき混ぜられる。最後にシリカゲルは濾過される。澄んだ濾過液に室温で721gの水がかき混ぜられ、その後70℃で逆流冷却器の利用により2時間さらに攪拌される。それは澄んで明瞭な粘性溶液を生じる。室温への冷却後、1300gのブタノールで希釈される。ラツカ-はその場合に180バケツからの35秒の流出時間を有する。ラツカ-粘度は1日につき $\leq 5\%$ 増大する。

実施例4におけると同じ被膜および硬化条件下で同様な耐擦傷性コーティングが得られる。

実施例7

1181gの3-グリンドキシプロビルトリメトキシシラン、457gのテトラメトキシシランおよび655gのテトラプロビルジルコネートが135gの0.1N水性苛性ソーダ液で充填される125gのシリカゲルと室温で60分、しかし少なくとも滴下水の付加に際して沈積物が生じなくなるまで、かき混ぜられる。最後にシリカゲルは濾過される。澄んだ濾過液に室温で721gの

- 26 -

0.1 M 水性苛性ソーダ液がかき混ぜられ、その後室温で2時間さらに攪拌される。それは澄んで明瞭な粘性溶液を生じ、この溶液は次いで1360 gのブタノールで希釈される。このラツカーはIBOバケツトからの35秒の流出時間を有する。ラツカー粘度は1日につき $\leq 3\%$ 増大する。

実施例4におけると同じ被膜および硬化条件により同様な耐擦傷性コーティングが得られる。

代理人 弁理士 佐々木 清 隆

(外3名)



- 27 -

第1頁の続き

②発明者

ヘルムート・シユミツト

ドイツ連邦共和国、8706 ヘヒベルク、テイルマン・リー
メンシユナイダー - シユトラッセ 15